WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C08L 93/02, C08J 3/05

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/06488

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

11. Februar 1999 (11.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE98/02088

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. Juli 1998 (21.07.98)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, HU, JP, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

197 34 548.4

1. August 1997 (01.08.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LAN-CASTER GROUP GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4E, Fort Malakoff, D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOLZ-BERNER, Karin [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC). ZASTROW, Leonhard [DE/MC]; 34, quai des Sanbarbani, MC-98000 Monaco (MC).
- (74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Felke & Walter, Normannenstrasse 1-2, D-10367 Berlin (DB).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: AQUEOUS SHELLAC SOLUTION OR DISPERSION
- (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE SCHELLACKLÖSUNG ODER -DISPERSION

(57) Abstract

The invention relates to an aqueous solution or dispersion with high shellac content. The aqueous shellac solution or dispersion is characterized in that it has a pH value of 2 to 4.2, and contains: 1 to 60 %wt. shellac; 0.1 to 3 %wt. of at least one water-soluble film former, 0.1 to 1 %wt of at least one acid-resistant gel former; and water bringing the total to 100 %wt. In accordance with the invention, the solution is produced by the following method: particle-shaped shellac is added to an aqueous solution and homogenized by stirring at 10 to 1500 rev/min, at a temperature of 5 to 20 °C. Said aqueous solution has a pH value of 2 to 4.2 and contains at least one water-soluble film former and at least one acid-resistant gel former. The shellac solution or dispersion can be used in the paint and varnish industry, the food industry and in cosmetics.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Lösung oder Dispersion mit hohen Schellackgehalten. Die wäßrige Schellacklösung oder -dispersion ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an Schellack 1 bis 60 Gew.-%, wenigstens einem wasserlöslichen Filmbildner von 0,1 bis 3 Gew.-%, wenigstens einem in sauren pH-Bereich beständigen Gelbildner von 0,1 bis 1 Gew.-%, Wasser bis 100 Gew.-% und einen pH-Wert von 2 bis 4,2. Die erfindungsgemäße Herstellung besteht darin, daß man in eine wäßrige Lösung, die einen pH-Wert von 2 bis 4,2 hat und wenigstens einen wasserlöslichen Filmbildner und wenigstens einen im sauren pH-Bereich beständigen Gelbildner enthält, bei einer Temperatur von 5 bis 20 °C teilchenförmigen Schellack unter Rühren bei 10 bis 1500 U/Min einträgt und homogenisiert. Die Schellacklösung oder -dispersion kann in der Lackindustrie, Lebensmittelindustrie und in der Kosmetik verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien .	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finaland	LT	Litauen	SK	Slowakei
TΑ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD .	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo .
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK.	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonica	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinklad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolel	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel .	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW_	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX ·	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM -	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN '	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
ER	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

5

10

15

20

25

30 .

35

Wäßrige Schellacklösung oder -dispersion

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Lösung oder Dispersion mit hohen Schellackgehalten.

Schellack ist bekanntlich ein natürliches Harz, das von der weiblichen Lackschildlaus Kerria lacca ausgeschieden wird. Das für kosmetische Zwecke eingesetzte, gereinigte, wachsfreie Harz, das ein Molekulargewicht von etwa 1000 hat, besteht aus einer Reihe von Hydroxymonodicarbonsäuren in Form von Lactonen, Lactiden und intramolekularen Estern. Die Hauptkomponenten sind Aleuritinsäure, Schellolsäure und Jalarsäure ($C_{15}H_{20}O_5$) mit Molgewichten von 304, 296 bzw. 280. Schellack ist daher eher ein Oligomeres von Hydroxycarbonsäuren als ein Polymeres. Mittels eines Lösungsmittelextraktionsverfahrens z.B. mit einem Alkohol, können Verunreinigungen entfernt werden, und nach Entfärbung mit Aktivkohle und Verdampfen des Alkohols kann Schellack in einen gelblichen bis schwach gelblichen Feststoff überführt werden.

Aus der WO96/41630 ist bekannt, in einem aus drei oder mehr Schichten gebildeten Lichtschutzmittel Schellack als Trennmittel zwischen den voneinander abgesetzten Schichten zu verwenden, so daß sich ein Mehrschichtaufbau des Lichtschutzmittels auf der Haut ausbildet, und die Haut nur mit der Schicht in Kontakt kommt, die hautverträgliche anorganische Lichtschutzmittel enthält.

Schellacklösungen oder -dispersionen auf wäßriger Basis sind bisher nicht bekannt.

PCT/DE98/02088

2

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, wäßrige Lösungen oder Dispersionen mit Schellack zu entwickeln, insbesondere solche mit höheren Schellackgehalten und höheren Viskositäten als etwa 200 cP·s.

Erfindungsgemäß bereitgestellt wird eine wäßrige Schellacklösung oder -dispersion, gekennzeichnet durch einen Gehalt von:

Schellack von 1 bis 60 Gew-%,

wenigstens ein wasserlöslicher Filmbildner von 0,1 bis 3 Gew-%,

wenigstens ein im sauren pH-Bereich beständiger Gelbildner von 0,1 bis 1 Gew-%,

Wasser bis 100 %,

WO 99/06488

5

10

15

20

25

30

35

und einen pH-Wert von 2 bis 4,2.

Alle Prozentangaben sind auf das Gewicht (die Masse) der Gesamtdispersion oder der Lösung bezogen.

Besonders bevorzugte Gehalte von Schellack liegen im Bereich von 10 bis 50 Gew-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew-% und insbesondere bei 20 bis 40 Gew-%.

Die Schellacklösung oder -dispersion ist nur im sauren Bereich beständig, insbesondere im pH-Bereich von 2 bis 3,5. Die Einstellung des pH-Wertes kann mit einer beliebigen anorganischen oder organischen Säure oder einem stark sauren Salz erfolgen, beispielsweise mit Citronensäure. Dabei sollte jedoch die Wahl der Säure oder des Salzes dem Verwendungszweck des Schellacks angepaßt sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Schellacklösungen oder -dispersionen. Das Verfahren besteht darin, daß in eine wäßrige Lösung, die einen pH-Wert von 2 bis 4,2 hat und wenigstens einen wasserlöslichen Filmbildner sowie wenigstens einen im sauren pH-Bereich beständigen Gelbildner enthält, bei einer Temperatur von 5 bis 20° C teilchenförmiger Schellack unter Rühren bei 10 bis 1500 U/Min eingetragen und homogenisiert wird.

Die neuen Schellacklösungen liegen bei einem Schellackgehalt bis etwa 30 Gew-% vor und weisen in diesem Bereich Viskositäten bis zu zirka 2500 cP·s auf. Beispielsweise hat eine

PCT/DE98/02088

10

15

20

25

30

35

3

10 %ige Schellacklösung eine Viskosität von etwa 500 cP·s, eine 20 %ige Schellacklösung von etwa 1000 cP·s.

Oberhalb etwa 30 % Schellack ergeben sich wäßrige Dispersionen mit guter Dispergierbarkeit des teilchenförmigen Schellacks bis etwa 60 Gew-%.

Schellacklösungen können durch Zugabe von z.B. Phospholipiden in eine Dispersion umgewandelt werden, so daß im gesamten beanspruchten Bereich auch Dispersionen vorliegen können.

Wesentlich für die Herstellung der Dispersion und der Lösung von Schellack in Wasser ist der pH-Wert von etwa 2 bis 4,2 und die Anpassung der Oberflächenspannung der einzubringenden Komponenten an die Oberflächenspannung von Wasser.

Als wasserlöslicher Filmbildner kann vorteilhaft ein Polyvinylpyrrolidon eingesetzt werden, z. B. PCPK30°. Weitere mögliche Filmbildner sind Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quarterniertes Chitosan, Polymere der Acrylsäurerreihe, quarternäre Cellulosederivate, Hyaluronsäure und deren Salze.

Als im sauren pH-Bereich beständigen Gelbildner kann z. B. ein modifiziertes natürliches Polysaccharid wie Guar Hydroxypropyltrinonium Chloride (CTFA-Name) (Jaguar C145°) verwendet werden. Weitere mögliche Gelbildner sind Agar, Alginate, Alginsäure.

Auch Gemische mehrerer Filmbildner und/oder Gelbildner können verwendet werden.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist die Abhängigkeit der Viskosität der Schellacklösung oder -dispersion von der Konzentration des Schellacks, wie bereits oben ausgeführt. Bevorzugt sind daher Schellacklösungen oder -dispersionen im Bereich von 200 bis 2500 cP·s, insbesondere 500 bis 2500 cP·s. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt zwischen 1000 und 2000 cP·s. Mit Konzentrationen von etwa 55 bis 60 % bei den neuen wasserlöslichen Schellackdispersionen werden Viskositäten von etwa 100000 cP·s erreicht. Das bedeutet, daß die hochkonzentrierten Dispersionen von etwa 45 bis 60 Gew-% cremig bis pastenartig sind, sich jedoch auch in dieser Form gut verarbeiten lassen.

4

Die erfindungsgemäße Lösung oder Dispersion kann als Anstrichmittel auf Wasserbasis (Lack), in der Lebensmittel industrie bei der Herstellung von Schokolade, Bonbons usw. verwendet werden. Sie kann außerdem in kosmetischen Emulsionen oder Gelen eingesetzt werden, z. B. zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit derartiger Produkte.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Prozentangaben sind auf das Gewicht (Masse) bezogen.

10 Beispiel 1

5

15

20

25

30

35

In 100 ml Wasser wurde unter Rühren der pH-Wert mit Citronensäure auf 3,3 eingestellt. Danach wurde 1,3 g Polyvinylpyrrolidon (PVPK30°) und 0,6 g Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride (CTFA-Name) (Jaguar C14S°) unter weiterem Rühren hinzugegeben. In die erhaltene Lösung wurden 15 g gereinigter, entwachster, teilchenförmiger Schellack bei etwa 13-15 °C und bei weniger als 1000 U/Min. eingetragen und die Lösung bei 1450 U/Min. homogenisiert.

Die auf diese Weise hergestellte Schellacklösung hatte eine Viskosität von 540 cP·s.

Beispiel 2

Es wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß der pH-Wert 2,8 betrug und 33 g Schellack eingetragen wurden. Man erhielt eine Lösung mit einer Viskosität von 1720 cP·s.

Beispiel 3

Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, mit Ausnahme dessen, daß 2,2 g PVPK, 0,75 g Jaguar C14S eingesetzt, der pH-Wert auf 3,1 eingestellt wurde und 53 g Schellack eingetragen wurden. Man erhielt eine pastenartige Dispersion mit einer Viskosität von 92.500 cP·s.

5

Patentansprüche

5

1. Wäßrige Schellacklösung oder -dispersion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

Schellack von 1 bis 60 Gew-%,

wenigstens einem wasserlöslichen Filmbildner von 0,1 bis 3 Gew-%,

wenigstens einem in sauren pH-Bereich beständigen Gelbildner von 0,1 bis 1 Gew-%,

Wasser bis 100 Gew-%,

- und einen pH-Wert von 2 bis 4,2.
 - 2. Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Schellack im Bereich von 10 bis 50 Gew-% liegt.

20

- 3. Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Schellack im Bereich von 15 bis 50 Gew-% liegt.
- 4. Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Schellack im Bereich von 20 bis 40 Gew-% liegt.
- Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, daß der pH-Wert 2 bis 3,5 beträgt.
 - 6. Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion eine Viskosität von 200 bis 2500 cP·s hat.

6

- 7. Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion eine Viskosität von 500 bis 2500 cP·s hat.
- 8. Schellacklösung oder -dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion eine Viskosität im Bereich von 1000 bis 2000 cP·s hat.
- 9. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Schellacklösung oder -dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wäßrige Lösung, die einen pH-Wert von 2 bis 4,2 hat und wenigstens einen wasserlöslichen Filmbildner und wenigstens einen im sauren pH-Bereich beständigen Gelbildner enthält, bei einer Temperatur von 5 bis 20°C teilchenförmigen Schellack unter Rühren bei 10 bis 1500 U/Min einträgt und homogenisiert.
 - 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schellack einsetzt, der gereinigt und entwachst ist und ein Molekulargewicht von 1000 bis 1010 hat.
 - 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 2 gehalten wird.

20

30

35

- 12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 25 den teilchenförmigen Schellack bis zum Erreichen einer Viskosität der Lösung von 200 bis 2500 cP·s einträgt.
 - 13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Gelbildner Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride hinzugegeben wird.
 - 14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur im Bereich von 5 bis 15° C hält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inc. ational Application No PCT/DE 98/02088

		FCI/DE 98.	702088
A. CLASS IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER COSL93/02 COSJ3/05		
According t	o international Patent Classification (IPC) or to both national classif	fication and IPC	
	SEARCHED		
1PC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification could be compared to the country of the		
	tion searched other than minimum documentation to the extent that		. •
Electronic o	ata base consulted during the international search (name of data	pase and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication; where appropriate, of the r	elevant passages	Relevant to daim No.
A	US 3 261 705 A (JOHN GALLAGHER) 19 July 1966		1
A	US 2 834 770 A (WALTER KALKHOF-R 13 May 1958	ROSE)	1
A .	WO 95 02339 A (OPTA FOOD INGREDI 26 January 1995	ENTS INC.)	1
÷			
-			-
		-	
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	ı annex.
* Special cat	egories of cited documents :		
"A" docume conside "E" earlier di filling de	nt defining the general state of the last which is not ared to be of particular relevance occurrent but published on or after the international ate	"T" star document published after the inter- or priority date and not in conflict with it cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cia cannot be considered novel or cannot be	ne application but bry underlying the
citation "O" docume other, m		"Y" document of particular relevance; the cla oannot be considered to involve an inve- document is combined with one or more ments, such combination being obvious in the art.	Iment is taken atone Imad invention Intive step when the Sother such docu-
later the	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	"&" document member of the same patent fa	mily
	ctual completion of the International search	Date of mailing of the international sear	
	January 1999 alling address of the ISA	19/01/1999 Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

ink ational Application No PCT/DE 98/02088

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3261705	Α	19-07-1966	NONE	
US 2834770	Α.	13-05-1958	NONE	**
WO 9502339	A	26-01-1995	AU 7219094 A US 5567438 A	13-02-1995 22-10-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Im attonates Aktonzeicher PCT/DE 98/02088

A. KLASS IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08L93/02 C08J3/05		
Nach der tr	iternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kk	assilikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recharchia IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Rassifikationssystem und Klassifikationssymt COSL COSJ COSF COSD	pole)	
Recherchie	rte abar nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s	oweit diese unter die recherchierten Gebiete f	allen
Während d	er Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und svtl. verwendete St	uchbegriffe)
,		,	
C. ALS WI	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angel	be der in Betracht kommenden Telle	Setr. Anspruch Nr.
A	US 3 261 705 A (JOHN GALLAGHER) 19. Juli 1966		1
A	US 2 834 770 A (WALTER KALKHOF-R 13. Mai 1958	1	
А	WO 95 02339 A (OPTA FOOD INGREDI 26. Januar 1995	ENTS INC.)	1
	·		
		, .	•
:			
	·		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
"A" Veröffe	s Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : milichung, die den eilgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem is oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht v Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur z	vorden ist und mit der zum Verständnis des der
"E" älteres Anmel	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Erlindung zugrundellegenden Prinzips of Theorie angegeben ist	
	ntlichung, die geelgnat ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- ian zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung betegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedautu kann allein aufgrund dieser Veröffentlich erfinderischer Tätigkeit beruhend betraci "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedautu	ung nicht ale neu oder auf
anage	er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ichrt) nitichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mit ei	ner oder mehreren anderen
eine B "P" Verötte	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffertillchungen dieser Kategorie in V diese Verbindung für einen Fachmann n "å" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben F	shellegend ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Rech	erchenberichts
1	1. Januar 1999	19/01/1999	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevolimächtigter Bedienstater	
	Nl 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y	, and the second second

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Im. attonates Aktenzeichen
PCT/DE 98/02088

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgled(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 3261705 A	19-07-1966	KEINE	<u> </u>	
US 2834770 A	13-05-1958	KEINE		
WO 9502339 A	26-01-1995	AU 7219094 A US 5567438 A	13-02-1995 22-10-1996	